

Abschlussbericht zum Max-Buchner-Forschungsprojekt
FKZ 2670 mit dem Titel

Mehrskalenmodellierung des N₂O-Zerfalls an Di-Fe-ZSM-5

Niels Hansen, Frerich J. Keil

TU Hamburg-Harburg, Chemische Reaktionstechnik, Eißendorfer Str. 38, 21073 Hamburg

Das Projekt zielte darauf ab, den Reaktionsmechanismus der N₂O-Zersetzung an hydroxilierten und dehydroxilierten Di-Eisenclustern in ZSM-5-Zeolithen mittels DFT-Rechnungen aufzuklären. Verschiedene experimentelle Studien haben gezeigt, dass geringe Mengen von NO im Gasstrom die Aktivität von Fe-ZSM-5 bezüglich des N₂O-Abbaus erhöhen sowie die Freisetzung von Sauerstoff beschleunigen. Die bisher in der Literatur angegebenen Erklärungen für dieses Phänomen sind jedoch teilweise widersprüchlich oder können nur einzelne Aspekte deuten. Auf der Grundlage von umfangreichen DFT-Rechnungen an einem Cluster-Modell des aktiven Zentrums wurde ein Reaktionsnetzwerk bestehend aus 102 Elementarreaktionen aufgestellt. Die Berechnung der Übergangszustände erfolgte mit der Growing String Methode [1] und der in unserer Gruppe signifikant verbesserten Dimer Methode [2]. Mittels der Theorie des Übergangszustandes wurden für alle Einzelschritte Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten berechnet. Mit Hilfe mikrokinetischer Simulationen konnte gezeigt werden, dass die katalytische Wirkung von NO darin besteht, durch Wasserspuren desaktivierte Fe-Zentren, [Fe(OH)₂]⁺, in aktive Zentren der Form [FeOH]⁺ zu überführen und damit neue Reaktionspfade für den N₂O-Abbau bei niedrigen Temperaturen (T < 700 K) zu eröffnen, die bei Abwesenheit von NO nicht zur Verfügung stehen. Weitere Details zum Abbau von N₂O bei Anwesenheit von NO können unserer Veröffentlichung entnommen werden [3]. Zusammen mit der vorangegangenen Arbeit zum N₂O-Abbau unter Abwesenheit von NO [4], steht ein detailliertes Reaktionsnetzwerk aus 165 Elementarreaktionen für makroskopische Simulationen zur Verfügung.

Aufklärung des Reaktionsmechanismus der N₂O-Zerlegung an binuklearen Fe-Zentren in Fe-ZSM-5.

Eine Vielzahl experimenteller Studien zum N₂O-Abbau an Fe-ZSM-5 beschäftigt sich mit der Frage nach der Nuklearität des aktiven Zentrums. Aus den Ergebnissen dieser experimentellen Untersuchungen lässt sich schließen, dass mehr als eine aktive Form des Eisens den Abbau von N₂O katalysiert. Der Anteil der jeweiligen aktiven Spezies an der Gesamtreaktion hängt von einer Vielzahl experimenteller Parameter ab. Zielsetzung dieser Studie war die Aufklärung des Reaktionsmechanismus der N₂O-Zerlegung auf binuklearen Eisenzentren in Fe-ZSM-5. Hierfür wurden sowohl hydroxilierte als auch dehydroxilierte Eisenzentren mittels DFT-Rechnungen untersucht. Es wurde ein Reaktionsnetzwerk bestehend aus 43 Elementarreaktionen auf 34 Oberflächenspezies aufgestellt. Enthalpien, Aktivierungsenergien, Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Pfade niedrigster Energie wurden bestimmt. Es konnte gezeigt werden, dass die Bildung einer Eisen-Sauerstoff-Eisen-Brücke aus zwei in der Nähe befindlichen hydroxilierten mononuklearen Eisen-Zentren unter Wasserabspaltung bereits bei Raumtemperatur abläuft. Die Aktivität hydroxilierter binuklearer Eisenzentren bezüglich der N₂O-Zerlegung ist jedoch gering. Simulationen mit dem gesamten Reaktionsnetzwerk haben gezeigt, dass viele Teilschritte kaum zur Gesamtkinetik beitragen, sodass das in Fig. 1 dargestellte Schema völlig ausreicht, um zahlreiche experimentelle Befunde hinreichend genau zu simulieren.

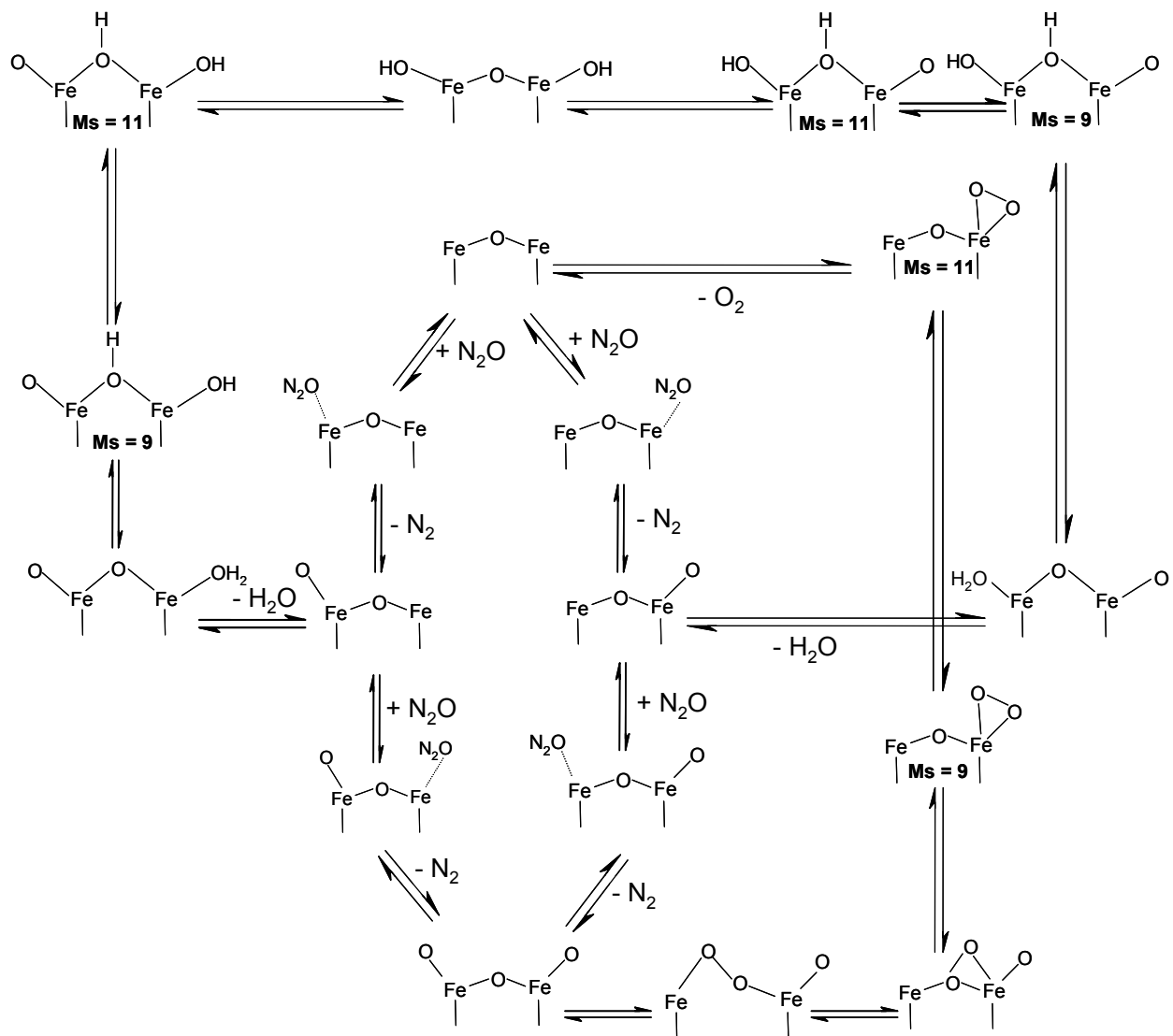


Fig. 1 Reaktionsnetzwerk des N_2O -Zerfalls an binuklearen Eisenclustern in ZSM-5

Wie schon bei mononuklearen Zentren festgestellt [4], haben auch bei binuklearen Zentren kleinste Wasserkonzentrationen im Bereich von 1 ppb bis 1000 ppb einen starken Einfluss auf die Zusammensetzung der katalytischen Oberfläche und die scheinbare makroskopische Reaktionsrate. Dies ist insbesondere im Temperaturbereich von 600 bis 700 K relevant, in dem die meisten experimentellen Untersuchungen stattfinden. Die berechnete scheinbare Aktivierungsenergie variiert in diesem Bereich von 30 kcal/mol (1 ppb H_2O im Gasstrom) bis 59 kcal/mol (100 ppb im Gasstrom). Diese Ergebnisse sind eine Erklärung für die große Bandbreite an Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren in der experimentellen Literatur. Weiterhin konnte nachgewiesen werden, dass Sauerstoffmigration über den binuklearen Cluster nicht geschwindigkeitsbestimmend ist und infolge dessen eine Reaktion erster Ordnung bezüglich des N_2O Partialdruckes vorliegt. In Fig. 2 sind die Auswirkungen von Wasserspuren auf die Verteilung der Oberflächenspezies bei 600 und 700 [K] angegeben.

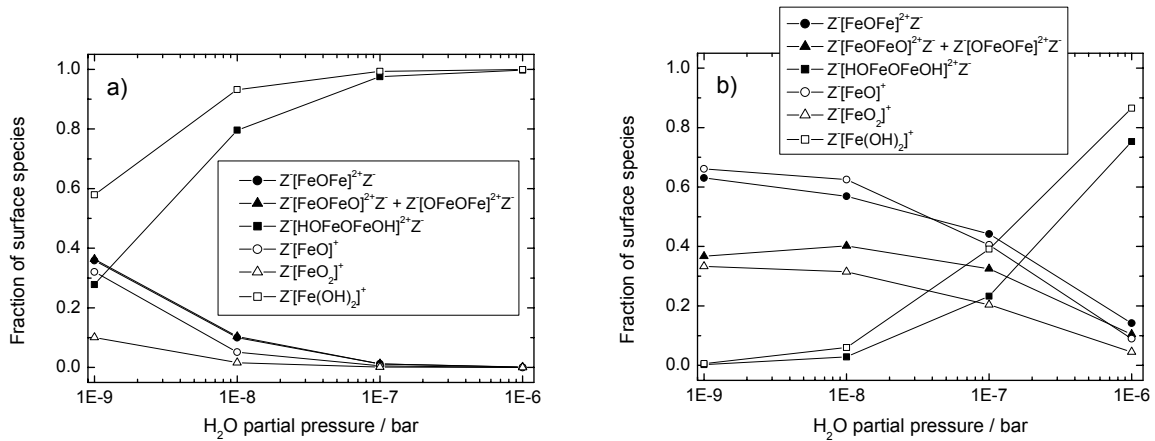


Fig. 2 Oberflächenzusammensetzung von bi- und mono-nuklearen Eisenreaktionszentren als Funktion des H_2O -Partialdruckes; a) 600 [K], b) 700 [K]

Bei höherer Temperatur haben Wasserspuren fast keine Auswirkung auf die Verteilung der katalytisch aktiven Spezies $\text{Z}[\text{OFeOFe}]^{2+}\text{Z}$, $\text{Z}[\text{FeOFeO}]^{2+}\text{Z}$ und $\text{Z}[\text{FeOFe}]^{2+}\text{Z}$, es sei denn der Wasserpartialdruck wird größer als 10^{-7} bar. Bei diesen Bedingungen dominiert die inaktive Spezies $\text{Z}[\text{HOFeOFeOH}]^{2+}\text{Z}$. Bei 600 K gibt es nur bei einem Partialdruck von weniger als 10^{-8} bar eine signifikante Konzentration an aktiven Zentren. Ein Vergleich von mono- und bi-nuklearem Eisen zeigt, dass sich keine signifikanten Unterschiede zwischen diesen ergeben. Die Arrhenius-Darstellung der scheinbaren Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten einer Reaktion erster Ordnung (s. Fig. 3a) für die N_2O -Zersetzung ist nichtlinear und hängt bis zu 725 [K] vom Wasserpartialdruck ab.

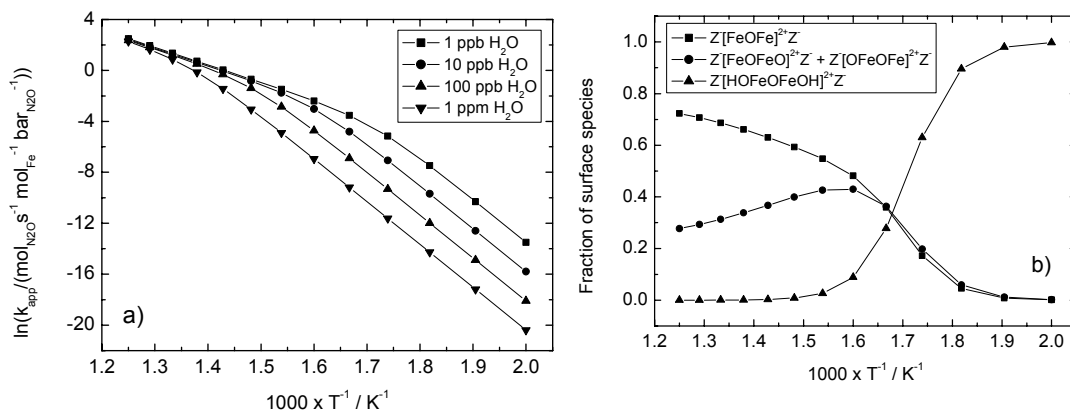


Fig. 3 a) Arrhenius-Plots des N_2O -Zerfalls gemäß 1. Ordnung als Funktion des H_2O -Partialdruckes; b) Änderung der Oberflächenzusammensetzung als Funktion der Temperatur

In diesem Fall wird die Nichtlinearität durch die Änderung der Oberflächenzusammensetzung verursacht und nicht durch den Übergang vom kinetisch kontrollierten zum diffusionskontrollierten Bereich. Dies erkennt man an Fig. 3b, in der die Änderung die Oberflächenzusammensetzung als Funktion der Temperatur angegeben ist (Wasserdruck 10^{-9} bar). Im Temperaturbereich, in dem die Steigung in der Arrhenius-Darstellung fällt, sinkt der Anteil der inaktiven Zentren $\text{Z}[\text{HOFeOFeOH}]^{2+}\text{Z}$ schnell zu Gunsten der aktiven Zentren, auf denen die Aktivierungsenergie für den N_2O -Zerfall beträchtlich niedriger ist als auf den inaktiven Zentren.

In Fig. 4 sind Simulationen von temperaturprogrammierten Reaktionen (TPR) des N_2O -Zerfalls an mono- und bi-nuklearen Eisenzentren aufgeführt. Ein Vergleich mit Experimenten

zeigt eine sehr gute Übereinstimmung (Eisenbeladung 0,08 Gew.-%, Fe/Al = 0,017). Die experimentellen Daten wurden für 3,3 Vol-% N₂O in He erhalten, mit einem Gesamtvolumenstrom von 150 [cm³/min]. Die simulierten TPR-Profile wurden für einen Wasserpartialdruck von 1 ppm errechnet.

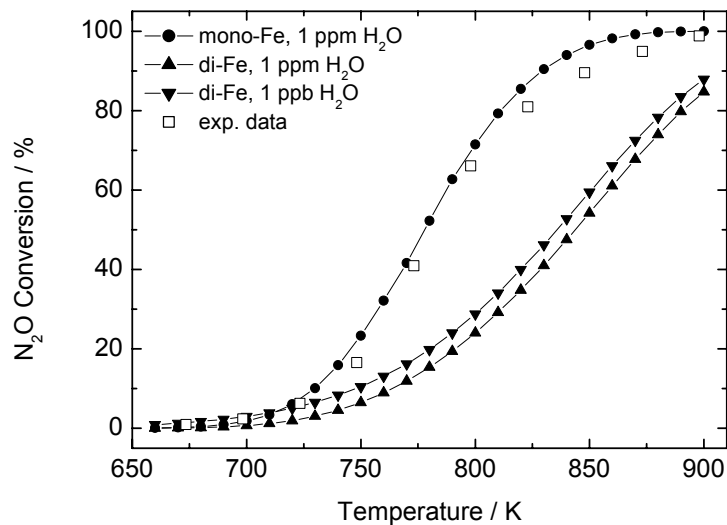


Fig. 4 Simulierte TPR-Spektren des N₂O-Zerfalls (mono- und bi-nukleares Eisen), sowie ein Vergleich mit Experimenten (G. Berlier et al., J. Catal. 229 (2005), 127)

Auch bei höherer Beladung (4 Gew.-% Eisen, Fe/Al = 1,1) stimmen die Simulationen sehr gut mit Experimenten überein (s. Fig. 5), wenn man einen Wasserpartialdruck von 10⁻⁷ bar und 65 % des Eisens als binuklear vorliegend annimmt. Der Rest ist inaktives Eisenoxid. Durch das Wasser ist ein erheblicher Teil des Eisens vergiftet. Die Details können aus den Veröffentlichungen [5,6] entnommen werden.

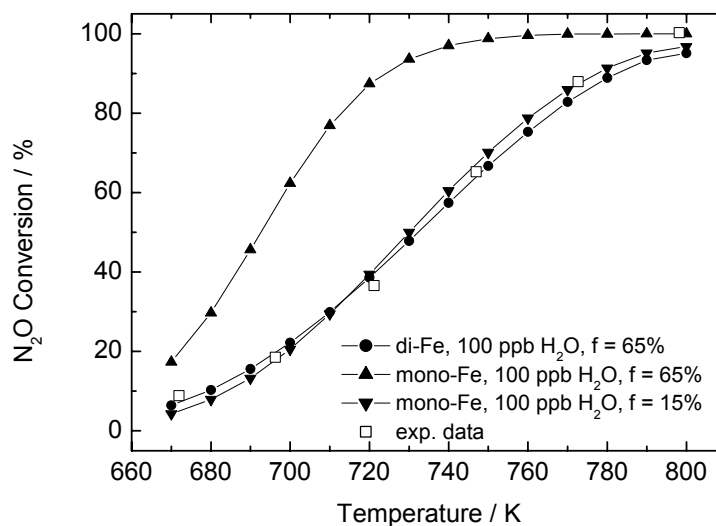


Fig. 5 Simulation von TPR-Experimenten bei hoher Eisenbeladung (4 Gew.-% Fe), Vergleich mit Experimenten (G.D. Pirngruber et al., J. Catal. 224 (2004), 148)

Die Simulationen zeigen, dass mit DFT-Rechnungen das Reaktionsschema des N₂O-Zerfalls an Di-Fe-ZSM-5 zuverlässig ermittelt werden konnte. Simulationen von TPR-Spektren ergaben eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

Literatur

- [1] B. Peters, A. Heyden, A.T. Bell, A. Chakraborty, J. Chem. Phys. 120 (2004), 7877.

- [2] A. Heyden, A.T. Bell, F.J. Keil, J. Chem. Phys. 123 (2005), 224101.
- [3] A. Heyden, N. Hansen, A.T. Bell, F.J. Keil, J. Phys. Chem. B 110 (2006), 17096.
- [4] A. Heyden, B. Peters, A.T. Bell, F.J. Keil, J. Phys. Chem. B 109 (2005), 1857.
- [5] N. Hansen, A. Heyden, A.T. Bell, F.J. Keil, J. Catal. 248 (2007), 213.
- [6] N. Hansen, A. Heyden, A.T. Bell, F.J. Keil, J. Phys. Chem. C 111 (2007), 2092.